Einwirkung

von

Chlorwasserstoffgas und Thionylchlorid

auf ungesättigte Basen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Jacobi

aus Hannover.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

I.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ungesättigte Basen der Fettreihe.

Einleitung.

Vor einigen Jahren zeigte G. Merling[1], dass die ungesättigten Basen

Butallylcarbindimethylamin
(Hofmann's Dimethylpiperidin)

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2,$$

Butallylymethylcarbinamin

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)NH_2$$

und Butallylmethylcarbindimethylamin

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)N(CH_3)_2$$

unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung je ein Molekül Chlorwasserstoff zu addiren vermögen, und dass die so entstehenden Hydrochlorbasen bei dem Erhitzen in isomere salzsaure Salze oder Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen übergehen, aus denen sich die letzteren leicht abscheiden lassen. Um festzustellen, ob hier eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Pyrrolidinbasen vorliegt, habe ich drei andere Basen von analoger Constitution auf ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff untersucht:

[1] Annalen 264, 310.

1. Methylbutallylcarbindimethylamin

$$\begin{matrix}CH_2=CH-CH_2\\ CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-N<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}.$$

2. Methylbutallylmethylcarbinamin

$$\begin{matrix}CH_2=CH-CH_2\\ CH_3\end{matrix}>CH-CH(CH_3)-NH_2.$$

3. Allylbutallylmethylcarbinamin

$$\begin{matrix}CH_2=CH-CH_2\\ CH_2=CH-CH_2\end{matrix}>CH-CH(CH_3)-NH_2.$$

Ich habe gefunden, dass die salzsauren Salze auch dieser Basen je ein Molekül Chlorwasserstoff addiren, und die aus den salzsauren Salzen abgeschiedenen Hydrochlorbasen bei dem Erhitzen ebenfalls in Pyrrolidinkörper übergehen. Den Verlauf dieser Reactionen dürften die folgenden Gleichungen versinnlichen:

1. $$\begin{matrix}CH_2=CH-CH_2\\ CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-N<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}HCl+HCl$$

salzsaures Methylbutallylcarbindimethylamin

giebt $$\begin{matrix}CH_3-CHCl-CH_2\\ CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-N<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}HCl$$

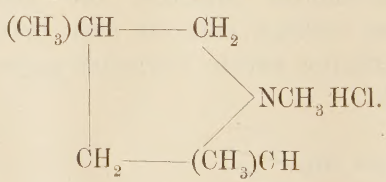
salzsaures Hydrochlormethylbutallylcarbindimethylamin.

Natronlauge scheidet aus dem salzsauren Salze die freie Base

$$\begin{matrix}CH_3-CHCl-CH_2\\ CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-N<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$$

Hydrochlormethylbutallyldimethylcarbinamin ab.

Beim Erhitzen verwandelt sich diese Base in salzsaures Methyl-$\alpha\beta_1$-Dimethylpyrrolidin,



2. $\begin{matrix} CH_2{=}CH-CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2HCl + HCl$

salzsaures Methylbutallylmethylcarbinamin

giebt $\begin{matrix} CH_3-CHCl-CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2HCl$

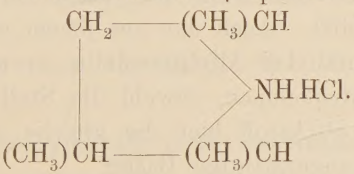
salzsaures Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin.

Die durch Natronlauge aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Hydrochlorbase

$$\begin{matrix} CH_3-CHCl-CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2$$

Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin,

liefert beim Erhitzen salzsaures $\alpha\beta\alpha_1$-Trimethylpyrrolidin:



3. $\begin{matrix} CH_2{=}CH-CH_2 \\ CH_2{=}CH-CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2HCl + HCl$

salzsaures Allylbutallylmethylcarbinamin

giebt $\begin{matrix} CH_3-CHCl-CH_2 \\ CH_2{=}CH-CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2HCl$

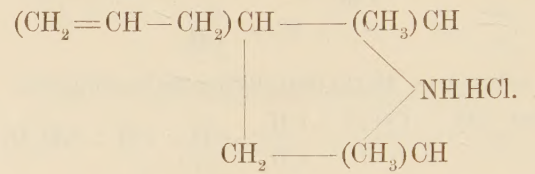
salzsaures Hydrochlorallylbutallylmethylcarbinamin.

Das freie Hydrochlorallylbutallylmethylcarbinamin

$$\begin{matrix} CH_3-CHCl-CH_2 \\ CH_2{=}CH-CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2$$

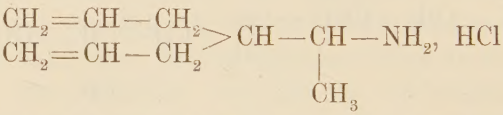
verwandelt sich, wie obige Basen, beim Erhitzen

in das salzsaure Salz des $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidins



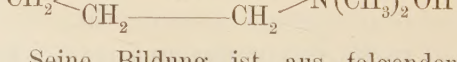
Aus den so erhaltenen salzsauren Salzen werden durch Natronlauge die freien Pyrrolidinbasen als Oele abgeschieden.

Bemerkenswerth ist, dass das salzsaure Allylbutallylmethylcarbinamin

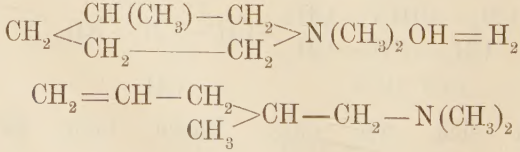


trotzdem es zwei Aethylenbindungen enthält, nur, wie es die vorstehende Gleichung ausdrückt, ein Molekül Chlorwasserstoff addirt. Auch das aus jenem entstehende salzsaure $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin vermag keine Salzsäure mehr aufzunehmen, obwohl die Stellung der Doppelbindung zum Stickstoff hier die gleiche ist, wie in den vorgenannten ungesättigten Basen.

Methylbutallylmethylcarbinamin habe ich aus Methylaceton, Allylbutallylmethylcarbinamin aus Diallylaceton nach Tafel's Methode dargestellt, Methylbutallylcarbindimethylamin durch trockne Destillation des Dimethyl-β-Pipecolinammoniumoxydhydrats



gewonnen. Seine Bildung ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



Durch die Ueberführung des β-Pipecolins in eine Pyrrolidinbase ist ein weiterer Beweis geliefert für das Zutreffen von Merling's Vermuthung[1], dass alle Piperidinbasen mit dem Atomcomplex $\begin{matrix} - & CH_2 \\ - & CH_2 \end{matrix}\!>\!N -$ sich in Pyrrolidinbasen umwandeln lassen.

Dass nun die Spaltung des Dimethyl-β-Pipecolinammoniumoxydhydrats, wie hier angenommen, verläuft und nicht etwa gemäss folgender Gleichung:

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} CH\,(CH_3)-CH_2 \\ CH_2\text{———}CH_2 \end{matrix}\!>\!N\,(CH_3)_2\,OH = H_2O +$$

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N\,(CH_3)_2$$

folgt, wie weiter unten ausführlicher dargelegt, aus der Fähigkeit des Dimethylpyrrolidins eine Pyrrolbase zu bilden.

Ausser den oben angeführten drei Basen versuchte ich vergeblich

γ-Methylhexallylmethylcarbinamin

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - NH_2$$

und eine den ungesättigten Basen der Fettreihe analog constituirte Base mit aromatischem Radical, das

Benzylbutallylmethylcarbinamin

$$CH_2 = CH - CH_2\!>\!\begin{matrix} \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!CH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - NH_2$$

darzustellen, um auch deren Verhalten gegen Chlorwasserstoff zu studiren. Die Darstellung dieser Basen scheiterte

---

[1] Annalen 264, 350.

an der Schwierigkeit, durch Verseifung des Butallylmethylcarbinacetessigesters und Allylbenzylacetessigesters, das Butallylmethylcarbinaceton und Allylbenzylaceton zu gewinnen. Butallylmethylcarbinacetessigester erlitt eine tiefergreifende Spaltung, während Allylbenzylaceton in nicht ausreichender Menge zu gewinnen war.

Experimenteller Theil.

1. Abbau des β-Pipecolin nach A. W. v. Hofmann's Methode zum Methylbutallylcarbindimethylamin.
2. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylbutallylcarbindimethylamin.
3. Darstellung des Methylbutallylmethylcarbinamin aus Methylallylaceton.
4. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylbutallylmethylcarbinamin.
5. Darstellung des Allylbutallylmethylcarbinamin aus Diallylaceton.
6. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Allylbutallylmethylcarbinamin.

1.

Abbau des β-Pipecolin nach A. W. v. Hofmann's Methode zum Methylbutallylcarbindimethylamin.

Nach dem Verfahren von Schwarz[1] gewann ich eine genügende Menge β-Picolin und führte dasselbe nach Ladenburg's Angaben[2] in das β-Pipecolin über.

Dimethyl-β-Pipecolinammoniumjodid,

$$CH_2 > \begin{matrix} CH(CH_3)-CH_2 \\ CH_2 \text{———} CH_3 \end{matrix} > NCH_3JCH_3,$$

[1] Berichte 24, 1676.

[2] Annalen 247, 67.

entsteht durch langsame Einwirkung von Jodmethyl (2 Moleküle) und methylalkoholischem Kali (1 Molekül) auf die methylalkoholische Lösung des β-Pipecolins. Sowohl beim Zugeben des Jodmethyls, als auch des methylalkoholischen Kalis geräth die Flüssigkeit freiwillig in's Sieden. Der nach dem Verdampfen des Methylalkohols bleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit wenig Natronlauge versetzt und von etwa unverändertem und methylirtem β-Pipecolin durch Destillation mit Wasserdämpfen befreit.

Concentrirte Natronlauge scheidet aus der so gereinigten Lösung des Ammoniumjodid als bald erstarrendes Oel ab. Von der Mutterlauge getrennt und getrocknet, krystallisirt die Verbindung aus heissem Alkohol in glänzenden, gut ausgebildeten, luftbeständigen Säulen vom Schmelzpunkt 196° bis 197°.

0,4658 g Substanz gaben 0,4302 g AgJ.

	Berechnet für: $C_8H_{18}NJ$	Gefunden:
% J	49,80	49,70.

Feuchtes Chlorsilber verwandelt das Ammoniumjodid in das entsprechende Ammoniumchlorid

$$CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>N(CH_3)_2Cl,$$

eine farblose, hygroskopische, krystallinische Masse, die durch ihr Platin- und Golddoppelsalz charakterisirt wurde.

Platindoppelsalz. Orangefarbener aus mikroskopischen Octaëdern bestehender Niederschlag, welcher umkrystallisirt unter Zersetzung bei 258° bis 259° schmilzt. Neben Schwefelsäure getrocknet.

0,238 g Substanz gaben 0,0725 Pt.

	Berechnet für: $(C_8H_{18}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt	30,90	30,88.

Golddoppelsalz. Goldgelber, blättriger, krystallinischer Niederschlag. Umkrystallisirt, neben Schwefelsäure getrocknet. Schmilzt bei 235° bis 236° unter Zersetzung.

0,278 g Substanz gaben 0,1171 Au.

	Berechnet für: $(C_8H_{18}NCl)AuCl_3$	Gefunden:
% Au	42,18	42,12.

Methyl-β-Pipecolin.

$$CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\ CH_2-\!\!-\!\!-CH_2\end{matrix}>NCH_3.$$

Unterwirft man das Dimethyl-β-Pipecolinammoniumchlorid der trocknen Destillation, so zerfällt es glatt in Chlormethyl und Methylpipecolin. Dieses wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, aus dem salzsauren Salz sodann durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und über Kalihydrat und Natrium getrocknet. Es ist eine farblose, nach Piperidin riechende, mit Wasser nicht mischbare ölartige Flüssigkeit. Siedepunkt 124° bis 126°, specifisches Gewicht 0,818 (15°).

0,1802 g Substanz gaben 0,4884 g CO_2 und 0,2128 g H_2O. 0,1832 g bei 21° und 768 m 24,8 ccm N.

	Berechnet für: $C_7H_{15}N$	Gefunden:
7 C = 84	74,34	74,15%
15 H = 15	13,27	13,14%
N = 14	12,34	12,47%.

Platindoppelsalz. Orangefarbige, in Wasser leicht lösliche Prismen, die, umkrystallisirt und neben Schwefelsäure getrocknet, bei 156° bis 158° ohne Zersetzung schmelzen.

0,2795 g Substanz gaben 0,086 g Pt.

	Berechnet für: $(C_7H_{16}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt	30,81	30,76.

Golddoppelsalz. Goldgelber Niederschlag, der bei dem Erhitzen mit Wasser unter Ausscheidung von Gold schmilzt. Neben Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 110°.

0,118 g Substanz gaben 0,0515 Au.

Berechnet für: $(C_7H_{16}NCl)AuCl_3$	Gefunden:
% Au . . 43,49	43,64.

Methylbutallylcarbindimethylamin.

$$CH_2=CH-\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-N(CH_3)_2.$$

Durch Digeriren von wässerigem Dimethyl-β-Pipecolinammoniumjodid mit der berechneten Menge feuchten Silberoxyds entsteht eine stark alkalisch reagirende Lösung von Dimethyl-β-Pipecolinammoniumoxydhydrat:

$$CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\CH_2\quad\quad-CH_2\end{matrix}>N(CH_3)_2OH,$$

welche ohne Zersetzung im Kolben bis auf ein kleines Volumen eingeengt werden kann.

Die weitere Concentration der Lösung und Zersetzung des Oxydhydrats wurde im Oelbade vorgenommen. Die Zersetzungsproducte, Wasser und Methylbutallylcarbindimethylamin bildeten in der Vorlage zwei Schichten. Die Base, über Kalihydrat und Natrium getrocknet, ist eine ölartige Flüssigkeit, farblos, piperidinartig riechend, stark Licht brechend, in Wasser unlöslich. Siedepunkt 129° bis 130°. Specifisches Gewicht 0,767 bei 15° C.

0,2955 g Substanz gaben 0,813 CO_2 und 0,3565 H_2O;
0,2720 g Substanz gaben 0,7505 CO_2 und 0,332 H_2O.
0,2703 g bei 21° 768 mm 27 ccm N.

Berechnet für: $C_8H_{17}N$		Gefunden: I.	II.
8 C = 96	75,59	74,65	75,25 %
17 H = 17	13,38	13,04	13,55 %
N = 14	11,02	——	11,40 %.

Das salzsaure Methylbutallyldimethylcarbinamin bildet eine farblose, luftbeständige Krystallmasse (in Aether unlöslich). Das Platin- und Golddoppelsalz sind als krystallisirbare Salze nicht fassbar, da dieselben in kurzer Zeit bei Zimmertemperatur ölig werden.

2.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylbutallylcarbindimethylamin.

Hydrochlormethylbutallylcarbindimethylamin.

$$CH_3 - CHCl - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - N(CH_3)_2.$$

Geschmolzenes salzsaures Methylbutallylcarbindimethylamin absorbirt energisch Chlorwasserstoffgas unter Bildung von salzsaurem Hydrochlormethylbutallylcarbindimethylamin.

9,225 g salzsaurer Base absorbirten

2,021 g HCl = 21,9 %

berechnet für 1 Molekül = 22,3 %.

Dieselbe Hydrochlorbase bildet sich auch bei mehrtägiger Einwirkung von wässeriger bei 0° gesättigter Salzsäure auf salzsaures Methylbutallylcarbindimethylamin.

Nach der ersteren Methode erhält man die salzsaure Hydrochlorbase als rothbraunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Syrup, nach der anderen als ein bei 0° dickflüssiges, bei Zimmertemperatur leichtflüssiges, gelbbraunes Oel.

Platindoppelsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in orangegelben Blättern vom Schmelzpunkt 77° bis 78°. Neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

0,1800 g Substanz gaben 0,0531 Pt.

	Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8H_{18}NClHCl)_2PtCl_4$		
% Pt	29,15	29,5

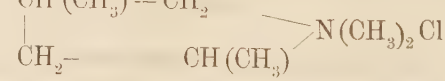
Golddoppelsalz. Oeliger, bald krystallinisch erstarrender, citronengelber Niederschlag, der sich nicht umkrystallisiren lässt. Neben Schwefelsäure getrocknet.

Schmelzpunkt 68° bis 70°.

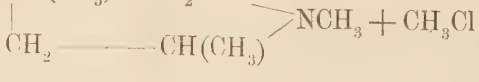
0,210 g Substanz gaben 0,083 Au.

	Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8H_{18}NCl)HClAuCl^3$		
% Au	39,04	39,52.

Aus der wässerigen Lösung des auf die eine oder die andere Weise dargestellten salzsauren Hydrochlormethylbutallylcarbindimethylamins scheidet Natronlauge ein Gemenge von Hydrochlormethylbutallylcarbindimethyamin und regenerirtem Methylbutallylcarbindimethylamin als leichtes, farbloses Oel von charakteristischem Geruch aus, welches mit Aether aufgenommen wird. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende ölige Rückstand erstarrt alsbald unter heftiger Reaction und starker Wärmeentwicklung zum farblosen Krystallbrei, welcher von der regenerirten Base durch Destillation mit Wasserdampf befreit wird. Natronlauge schied aus dem zurückbleibenden Salz noch eine kleine Menge Methylbutallylcarbindimethylamin ab, welches in gleicher Weise beseitigt wurde. Die Lösung wurde hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert, im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen (um Chlornatrium zu entfernen). Nach dem Verdampfen des alkoholischen Filtrats blieb das Dimethyl-$\alpha\beta$-Dimethylpyrrolidinammoniumchlorid



als farblose, zerfliessliche Masse zurück, welche sich bei der trocknen Destillation glatt in Chlormethyl und Methyl-$\alpha\beta$-Dimethylpyrrolidin



zerlegt. In der üblichen Weise gereinigt und getrocknet, stellt die erhaltene Base eine ölige, farblose, mit Wasser nicht mischbare, nach Piperidin riechende Flüssigkeit dar.

Siedepunkt 111° bis 113°. Specifisches Gewicht 0,790 (15°).

0,1773 g Substanz gaben 0,4825 CO_2 und 0,2155 H_2O.

	Berechnet für: $C_7H_{15}N$	Gefunden:
7 C = 84	74,336	74,109 %
15 H = 15	13,274	13,480 %
N 14 = 14	12,382	—— %

Platindoppelsalz. Krystallisirt aus heissem Wasser in orangegelben Prismen vom Schmelzpunkt 179° bis 180°. Neben Schwefelsäure getrocknet.

0,0995 g Substanz gaben 0,0305 g Pt.

	Berechnet für: $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt	30,81	30,65.

Golddoppelsalz. Goldgelber Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit Wasser sich zersetzt. Der umkrystallisirte Niederschlag, neben Schwefelsäure getrocknet, schmilzt bei 98° bis 99°.

0,2505 g Subtanz gaben 0,1085 Au.

	Berechnet für: $(C_7H_{15}NHCl)AuCl_3$	Gefunden:
% Au	43,49	43,31.

Während das basische Spaltungsproduct des Dimethyl-α-Pipecolinammoniumoxydhydrats, das Pentallylcarbindimethylamin

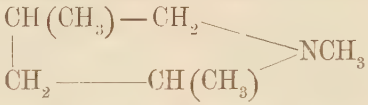
$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$$

nach Merling[1] durch Chlorwasserstoff in die Ausgangsbase Methyl-α-Pipecolin zurück verwandelt wird, entsteht aus dem oben beschriebenen basischen Spaltungsproduct des

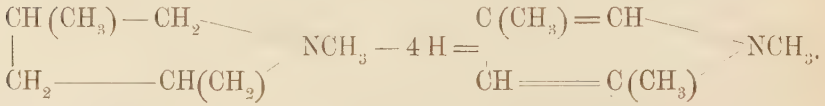
[1] Annalen 246, 339.

Dimethyl-β-Pipecolinammoniumoxydhydrats durch Salzsäure eine Pyrrolidinbase (ebenso wie aus Hofmann's Dimethylpiperidin).

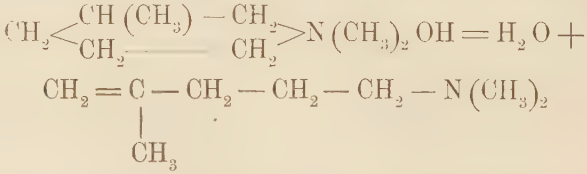
Ein weiterer Beweis für die Constitution der als Methyl-$a\beta_1$-Dimethylpyrrolidin beschriebenen Base



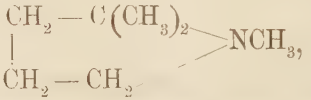
geht daraus hervor, dass das trockne salzsaure Salz derselben beim Destilliren mit Zinkstaub eine ölige Base liefert, welche an ihrem charakteristischen Geruch, der Fichtenspahnreaction und der Eigenschaft, in Aetherlösung mit alkoholischem Quecksilberchlorid einen für Pyrrolbasen charakteristischen weissen Niederschlag zu geben[1], mit Sicherheit als Pyrrolbase erkannt wurde.



Würde die Spaltung des Dimethyl-β-Pipecolinammoniumoxydhydrats nach der bereits im einleitenden Theil gedachten Gleichung



verlaufen, so würde aus der hierbei sich bildenden ungesättigten Base durch Salzsäure eine Pyrrolidinbase von folgender Constitution entstehen:



welche, wie leicht zu erkennen, nach der gegenwärtigen Auffassung der Pyrrolconstitution in eine Pyrrolbase nicht übergeführt werden könnte.

[1] J. f. p. Ch. u. F. 6, 150.

3.

Darstellung des Methylbutallylmethylcarbinamins aus Methylallylaceton.

Methylallylaceton.

$$CH_2=CH-CH_2>CH-CO-CH_3.$$
$$CH_3$$

Diese bis dahin unbekannte Verbindung stellte ich aus dem Methylallylacetessigester durch Verseifen mit verdünntem Barytwasser dar. Aus 195 g Methylallylacetessigester gewann ich 60 g Methylallylaceton als angenehm riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 138° bis 140° und dem specifischen Gewicht 0,843 (15°).

0,2695 g Substanz gaben 0,2555 g H_2O und 0,744 CO_2.

	Berechnet für: $C_7H_{12}O$	Gefunden:
7 C = 84	75,00	75,28 %
12 H = 12	10,71	10,53 %
O = 16	14,28	—— %

Zur Darstellung des Hydrazons von dem Methylallylaceton wurden gleiche Moleküle des Ketons und Phenylhydrazins vereinigt. Die Mischung trübt sich bald unter Abscheidung von Wasser und Erwärmung auf 65°. Nachdem im siedenden Wasserbade die Reaction vollendet, d. h. so lange erhitzt, bis Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt wurde, stellt das rohe Hydrazon ein gelbes Oel dar, welches ohne weitere Reinigung auf Methylbutallyl-Methylcarbinamin

$$CH_2=CH-CH_2>CH-CH-NH_2$$
$$CH_3 \quad\quad |$$
$$\quad\quad CH_3$$

verarbeitet wurde nach derselben Methode, welche Merling[1] bei der Darstellung des Butallylmethylcarbinamins

[1] Annalen 264, 323.

aus Allylaceton befolgt hat. Aus 57 g Methylallylaceton gewann ich auf diese Weise 35 g Methylbutallylmethylcarbinamin als farbloses, mit Wasser nicht mischbares, piperidinartig riechendes Oel vom Siedepunkt 133° bis 136° und specifischem Gewicht 0,793 (15°).

0,2360 g Substanz gaben 0,640 g CO_2 und 0,284 g H_2O, 0,3355 g bei 21° 752 mm 38 ccm N.

	Berechnet für: C_7H_5N	Gefunden:
7 C = 84	74,34	73,96 %
15 H = 15	13,27	13,36 %
N = 14	12,39	12,75 %.

Platindoppelsalz. Orangegelbe, leicht lösliche Blättchen, die bei 157° bis 158° unter Zersetzung schmelzen. Neben Schwefelsäure getrocknet.

0,3685 g Substanz gaben 0,1140 Pt.

	Berechnet für: $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt	30,645	30,93.

Golddoppelsalz. Gelber, öliger Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen unter Entfärbung der Flüssigkeit löst. Nach kurzem Stehen der Lösung fällt metallisches Gold aus.

4.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylbutallylmethylcarbinamin.

Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin.

$$CH_3-CHCl-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2.$$

Leitet man in eine Lösung des Methylbutallylmethylcarbinamins oder des weiter unten beschriebenen Alyllbut-

allylmethylcarbinamins in Aether Chlorwasserstoffgas ein, so bleibt die Lösung vollkommen klar. Eine krystallinische Ausscheidung von salzsaurem Salz tritt nicht ein. Ebenso verhält sich, wie ich gefunden habe, Merling's Butallylmethylcarbinamin in ätherischer Lösung gegen Chlorwasserstoffgas. Dagegen fällt Chlorwasserstoffgas aus den ätherischen Lösungen von Hofmann's Dimethylpiperidin, Methylbutallylcarbindimethylamin (s. ob.) und Pentallylcarbindimethylamin sofort die salzsauren Salze dieser Basen als farblose krystallinische Pulver aus.

Die bis zur neutralen Reaction mit Chlorwasserstoff behandelte ätherische Lösung des Methylbutallylmethylcarbinamins hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen schwach röthlichen Syrup, der beim Erkalten undeutlich krystallinisch erstarrt.

Aus dem Umstande, dass dieses Salz auch bei anhaltendem Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 100 bis 110° Chlorwasserstoff nicht mehr aufnimmt und aus der nachstehenden Analyse seines Platindoppelsalzes folgt, dass hier bereits salzsaures Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin vorliegt.

Platindoppelsalz. Blätterig krystallinischer, orangegelber Niederschlag, der, neben Schwefelsäure getrocknet, bei 157° bis 158° unter Zersetzung schmilzt.

0,4005 g Substanz gaben 0,1110 g Pt.

0,2355 g Substanz gaben 0,3795 g Ag Cl.

	Berechnet für: $(C_7H_{16}ClNHCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt	27,47	27,465
% Cl	40,08	39,822.

Golddoppelsalz. Ein öliger, sehr leicht Gold abscheidender Niederschlag.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Methylbutallylmethylcarbinamins bildet sich demnach sofort salzsaures Hydrochlormethylbutallylmethyl

carbinamin, wodurch das Ausbleiben eines Niederschlages von salzsaurem Methylbutallylmethylcarbinamin hierbei Erklärung findet. Es ist daher wohl anzunehmen, dass auch die anderen oben genannten primären Basen durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung in ätherlösliche salzsaure Hydrochlorbasen übergeführt werden.

Auch durch 24stündige Einwirkung von concentrirter, bei 0° gesättigter Salzsäure auf Methylbutallylmethylcarbinamin bei Zimmertemperatur entsteht salzsaures Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin.

Wird zu der wässerigen Lösung des auf die eine oder die andere Weise dargestellten salzsauren Hydrochlormethylbutallylcarbinamins unter Eiskühlung Natronlauge hinzugesetzt, so scheidet sich die freie Hydrochlorbase ab. Die ätherische Lösung derselben trübt sich bald, und nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine syrupartige, röthliche Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten zu einer leicht zerfliesslichen Krystallmasse erstarrt.

Eine Reactionserscheinung oder Temperaturerhöhung ist bei der Umlagerung des Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin in salzsaures $\alpha\beta\alpha_1$-Trimethylpyrrolidin nicht wahrzunehmen.

Durch Destillation mit Wasserdampf wurde anhängendes regenerirtes Methylbutallylmethylcarbinamin entfernt und aus dem Rückstand durch Natronlauge die Pyrrolidinbase $\alpha\beta\alpha_1$-Trimethylpyrrolidin

$$\begin{matrix} CH_2 & & CH(CH_3) \\ CH(CH_3) & - & CH(CH_3) \end{matrix} > NH$$

in Freiheit gesetzt. In bekannter Weise gereinigt und über Kalihydrat und Natrium getrocknet, bildet sie eine farblose, nach Piperidin riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, bei 126° bis 128° siedend und vom specifischen Gewicht 0,816 (15°).

0,1785 g Substanz gaben 0,4800 g CO_2 und 0,2175 g H_2O.

0,2125 g bei 20° 772 mm 24 ccm N.

	Berechnet für: $C_7H_{15}N$	Gefunden:
7 C = 84	74,336	73,815 %
15 H = 15	13,275	13,519 %
1 N = 14	12,389	12,480 %.

Platindoppelsalz. Krystallisirt aus wässeriger Lösung in dunkelorangefarbenen Prismen, welche, neben Schwefelsäure getrocknet, bei 205° bis 206° schmelzen.

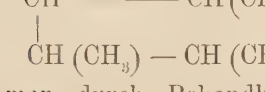
0,2505 g Substanz gaben 0,0760 g Pt.

	Berechnet für: $(C_7H_{14}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt	30,616	30,33.

Golddoppelsalz. Eine ölige Ausscheidung, die sich in der Kälte bereits unter Abscheidung von Gold zersetzt.

Die beim Erhitzen des trockenen salzsauren $\alpha\alpha_1\beta$-Trimethylpyrrolidins mit Zinkstaub auftretenden Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth, zeigen also die charakteristische Pyrrolreaction.

Dimethyl-$\alpha\alpha_1\beta$-Trimethylpyrrolidinammoniumjodid,



gewinnt man durch Behandlung der in Methylalkohol gelösten Base mit 2 Molekülen Jodmethyl und einem Molekül methylalkoholischem Kali in derselben Weise wie das Dimethyl-β-Pipecolinammoniumjodid. Das durch Natronlauge ausgeschiedene Jodid, anfänglich butterweich, erstarrt bald über Schwefelsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, welche, neben Schwefelsäure getrocknet, bei 316° bis 317° unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen.

0,2069 g Substanz gaben 0,3035 CO_2 und 0,1573 H_2O.

0,2563 g Substanz gaben 0,2222 AgJ.

	Berechnet für: $C_9H_{20}NJ$	Gefunden:
9 C = 108	40,15 %	40,005 %
20 H = 20	7,44 %	7,370 %
N = 14	5,04 %	—— %
J = 127	47,21 %	46,850 %.

5.

Darstellung des Allylbutallylmethylcarbinamins aus Diallylaceton.

Diallylaceton (40 g)

$$\begin{matrix} CH_2{=}CH{-}CH_2 \\ CH_2{=}CH{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-CO\,CH_3$$

wurde aus Diallylacetessigester (150 g) durch 6stündiges Kochen mit verdünntem Barytwasser (180 g Barytkrystalle und 2 l Wasser) gewonnen. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Diallylaceton erfolgte nur sehr langsam. Bei einer Erwärmung auf 80° ist ein Beginn der Reaction unter Ausscheidung von Wasser wahrzunehmen, während eine völlige Umsetzung zum Hydrazon ein 24stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erfordert.

Das so als gelbes Oel erhaltene Hydrazon des Diallylacetons wurde ohne weitere Reinigung in Anilin und Allylbutallylmethylcarbinamin gespalten nach dem Verfahren, welches bei der Gewinnung des Methylbutallylmethylcarbinamin bezeichnet ist. Aus 65 g Keton gewann ich 30 g

Allylbutallylmethylcarbinamin

$$\begin{matrix} CH_2{=}CH{-}CH_2 \\ CH_2{=}CH{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_2$$

eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, piperidinartig riechend.

Siedepunkt 174° bis 176°. Specifisches Gewicht 0,826 (bei 15°).

0,2490 g Substanz gaben 0,7050 CO_2 und 0,2835 H_2O.

0,305 g bei 19° 752 mm 241 ccm N.

	Berechnet für: $C_9H_{17}N$		Gefunden:
9 C = 108	. .	77,697	. . . . . 77,21 %
17 H = 17	. .	12,230	. . . . . 12,65 %
N = 14	. .	10,071	. . . . . 10,37 %.

Platindoppelsalz. Feinnadelförmiger, in der Wärme leicht zersetzlicher Niederschlag, der, neben Schwefelsäure getrocknet, bei 159° bis 160° unter Zersetzung schmilzt.

0,1575 g Substanz gaben 0,0455 Pt.

0,1385 g Substanz gaben 0,0395 Pt.

	Berechnet für: $(C_9H_{17}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden: I.	II.
% Pt . . .	28,301	28,88	28,51.

Golddoppelsalz: ölige, leicht zersetzbare Fällung.

6.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Allylbutallylmethylcarbinamin.

Hydrochlorallylbutallylmethylcarbinamin.

$$\begin{matrix} CH_3—CHCl—CH_2 \\ CH_2=CH—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—NH_2.$$

Beim Einleiten von Clorwasserstoff in Allylbutallylmethylcarbinamin bis zur Sättigung bildet sich unter starker Erwärmung salzsaures Hydrochlorallylbutallylmethylcarbinamin als röthlicher Syrup, welcher nach dem Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen, leicht zerfliesslichen Masse erstarrt. 1 Molekül der Base absorbirte 2 Moleküle Salzsäure.

13,9 g absorbirten 7,25 Chlorwasserstoff = 52,1 %,
berechnet für 2 Moleküle = 52,0 %.

Platindoppelsalz. Hellgelber, pulveriger Niederschlag, leicht löslich in Wasser. Die mit verdünnter Salzsäure gewaschene, neben Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknete Verbindung schmilzt bei 158° bis 159° unter Zersetzung.

0,3830 g gaben 0,0985 Pt.

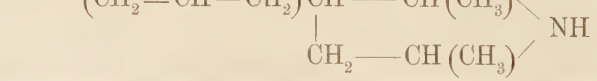
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{18}NCl\,HCl)_2PtCl_4$	25,45
Pt 25,58.	

Golddoppelsalz. Oeliger, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Die mit Eis gekühlte wässerige Lösung des salzsauren Hydrochlorallylbutallylmethylcarbinamins scheidet auf Zusatz von Natronlauge Hydrochlorallylbutallylmethylcarbinamin und regenerirtes Allylbutallylmethylcarbinamin als leichtes, farbloses Oel von unangenehmem Geruch aus. Die ätherische Lösung des Basengemenges trübt sich bald und scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich ein schweres Oel aus, bestehend aus salzsaurem $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin, dessen Menge sich beim Abdestilliren des Aethers noch vermehrt.

Regenerirtes Allylbutallylmethylcarbinamin wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und aus der zurückbleibenden Lösung durch Natronlauge das

$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin



abgeschieden, das sich mit Wasserdämpfen nur schwer übertreiben lässt. Die über Kalihydrat und Natrium getrocknete Base bildet eine ölige, farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von schwachem Piperidingeruch. Siedepunkt 174° bis 176°. Specifisches Gewicht 0,685 (15°).

0,2165 g Substanz gaben 0,6160 CO_2 und 0,2415 H_2O.

0,2015 g Substanz gaben 0,573 CO_2 und 0,2285 H_2O.

	Berechnet für: C_9H_7N		Gefunden: I.	II.
9 C = 108	77,697		77,60	77,55 %
17 H = 17	12,232		12,39	12,59 %
N = 16	10,071		———	——— %.

Platindoppelsalz. Orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Blätter. Ueber Schwefelsäure getrocknet.

0,0935 g Substanz gaben 0,0266 Pt.

	Berechnet für: $(C_6H_{17}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt	28,301	28,44.

Golddoppelsalz. Oeliger, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Anfänglich lag die Vermuthung nahe, dass die obige Pyrrolidinbase regenerirtes Allylbutallylmethylcarbinamin sei, da beide bei 174° bis 176° sieden.

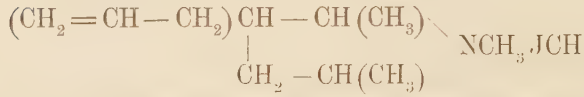
Die Verschiedenheit beider Basen erwies jedoch der Vergleich ihrer specifischen Gewichte, ($\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin: Specifisches Gewicht 0,685. Allylbutallylmethylcarbinamin: Specifisches Gewicht 0,826,) ferner die Zusammensetzung des Ammoniumchlorids der als $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin beschriebenen Base und endlich das Verhalten beider Basen gegen Brom. Ich fand, dass salzsaures $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin in wässeriger Lösung, entsprechend seiner Constitution, genau 2 Atome Brom, salzsaures Allylbutallylmethylcarbinamin dagegen 4 Atome Brom addirt.

Obwohl im $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin die Aethylenbindung zum Stickstoffatom sich in derselben Stellung befindet, wie in den bislang untersuchten, Chlorwasserstoff leicht addirenden, ungesättigten Basen der Fettreihe, gelang mir die Darstellung eines Hydrochlor-$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidins nicht.

Geschmolzenes salzsaures $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin nimmt selbst bei stundenlangem Einleiten von Chlorwasserstoff nicht an Gewicht zu.

Die aus dem mit Chlorwasserstoff anhaltend behandelten salzsaurem Salz durch Natronlauge unter Abkühlung mit Eis in Freiheit gesetzte ölige Base destillirt, ohne ein salzsaures Salz zu hinterlassen, bei 174° bis 176° und zeigt alle Eigenschaften des $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidin.

Dimethyl-$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidinammoniumjodid

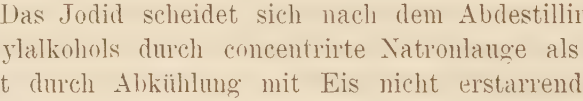


entsteht unter Wärmeentwickelung, wenn man zu der methylalkoholischen Lösung des $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidins langsam 2 Moleküle Jodmethyl und 1 Molekül methylalkoholisches Kali fügt.

Das Jodid scheidet sich nach dem Abdestilliren des Methylalkohols durch concentrirte Natronlauge als zähes, selbst durch Abkühlung mit Eis nicht erstarrendes Oel aus. Dasselbe wurde von der anhängenden Lauge möglichst befreit, in Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Die Lösung hinterliess nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade eine farblose Salzmasse, welcher durch Alhohol das Ammoniumjodid entzogen wurde.

Das nach dem Verdampfen des Alkohols als Oel zurückbleibende Ammoniumjodid wurde durch feuchtes Chlorsilber in

Dimethyl-$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-Allylpyrrolidinammoniumchlorid



verwandelt, welches durch sein Platin- und Golddoppelsalz charakterisirt wurde.

Platindoppelsalz. In Wasser leicht löslich. Krystallisirt in gut ausgebildeten orangefarbenen Octaëdern, die, neben

Schwefelsäure getrocknet, bei 183° bis 184° unter Zersetzung schmelzen.

0,2150 g Substanz gaben 0,0565 g Pt.

0,1705 g Substanz gaben 0,2215 g CO_2 und 0,094 H_2O.

	Berechnet für: $(C_{11}H_{22}NCl)_2PtCl_4$		Gefunden:
22 C =	264	35,502 %	35,48 %
44 H =	44	5,91 %	6,12 %
2 N =	28	3,76 %	— %
6 Cl =	213	28,64 %	%
1 Pt =	194,6	26,17 %	26,28 %.

Das Golddoppelsalz ist ein voluminöser Niederschlag von leuchtender gelber Farbe, der sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von Gold zersetzt. Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz beginnt bei 64° zu sintern und zersetzt sich bei 128°.

0,2070 g Substanz gaben 0,1995 CO_2 und 0,0845 H_2O; 0,1595 g bei 19° 755 mm 4,4 ccm N.

0,2160 g Substanz gaben 0,084 Au.

	Berechnet für: $(C_{11}H_{22}NCl)AuCl_3$		Gefunden:
22 C =	132	26,03 %	26,27 %
22 H =	22	4,33 %	4,52 %
1 N =	14	2,76 %	3,14 %
1 Au =	197	38,855 %	38,888 %
4 Cl =	142	28,007 %	%.

Im Anschluss an diese Untersuchungen will ich nicht versäumen, ein einfacheres Verfahren zur Darstellung von Allylbromid wiederzugeben, welches vor den bekannten Methoden zur Darstellung dieses Körpers den Vorzug hat, dass es nahezu theoretische Ausbeute an Allylbromid liefert.

Leitet man in Allylalkohol unter Abkühlung Bromwasserstoff (zweckmässig nach Fittig's Vorschrift, Annalen 188, 74 dargestellt) bis zur Sättigung, so entspricht die Gewichtsvermehrung genau der Aufnahme von einem Molekül Bromwasserstoff.

Die Flüssigkeit bildet alsdann zwei Schichten, eine untere gelbliche, aus Bromallyl bestehende, und eine obere grössere Schicht aus Allylalkohol, Bromwasserstoff und Wasser, die durch freies Brom röthlich gefärbt ist.

Ueberlässt man die gesammte Flüssigkeit 24 Stunden der Ruhe, so ist eine Vergrösserung der unteren Schicht wahrzunehmen. Man erhitzt hierauf zur Vollendung der Reaction einige Stunden am Rückflusskühler zum Sieden, trennt das Allylbromid von der wässerigen Schicht, wäscht es mit Natronlauge und Wasser und trocknet es über Chlorkalcium.

840 g Allylalkohol ergaben auf diese Weise 1620 g Allylbromid (berechnet 1734 g) vom Siedepunkt 70^0—71^0.

Tollens lässt (Annalen 156, 152) zur Darstellung von Allylbromid Allylalkohol zu Phosphorbromürtropfen und erhält dadurch eine Ausbeute, welche weit hinter der theoretischen zurückbleibt.

Nach dem Verfahren von Grosheintz (Bl. 30, 98) entstehen ausser dem Allylbromid mehrere höher bromirte und höher siedende Producte. Die Menge des nach dieser Methode erhaltenen Allylbromids übersteigt nicht das Gewicht des angewandten Allylalkohols.

II.

Einwirkung von Thionylchlorid auf ungesättigte Basen.

Einleitung.

In neuerer Zeit sind eine Reihe schöner Untersuchungen über Thionylamine von Professor A. Michaelis veröffentlicht worden, Verbindungen, welche umsomehr die Aufmerksamkeit auf sich lenken, da sie uns eine neue Classe von Körpern erschliessen und ein reiches Feld interessanter Arbeiten bieten.

Michaelis und Herz fanden, dass Thionylchlorid sich mit Anilin, unter Entwickelung von Salzsäure, zu Thionylanilin vereinigt, entsprechend der Formel:

$$3\,C_6H_5NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 2\,C_6H_6NH_3Cl$$
$$C_6H_5NH_3Cl + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 3\,HCl.$$

Michaelis und Hümme stellen ferner substituirte Thionylaniline von m- und p-Chloranilin, Tribromanilin, m- und p-Nitroanilin dar.

Zur Untersuchung, ob auch Thionylaniline der aliphatischen Reihe sich bilden, liessen Michaelis und Storbeck Tionylchlorid auf Aethylamin einwirken. Es zeigte sich, dass bei directer Einwirkung von Thionylchlorid auf Aethylamin das erwartete Thionyl-Aethylamin gebildet wurde, dagegen Thionylchlorid nur sehr wenig auf das salzsaure Salz des Aethylamins einwirkt, während dasselbe

auf das salzsaure Salz aromatischer Amine leicht einwirkt. Michaelis schliesst die Resultate dieser Untersuchungen dann in folgenden Satz zusammen[1]:

„Die primären Amine der aliphatischen und „aromatischen Reihe sind dadurch charakterisirt, „dass sich in ihnen die beiden an Stickstoff ge- „bundenen Wasserstoffatome leicht durch die „Gruppe SO ersetzen lassen."

Es lag nun, mit Rücksicht auf meine vorhergehende Arbeit „Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ungesättigte Basen der Fettreihe", der Gedanke nahe, Thionylchlorid auf ungesättigte Basen einwirken zu lassen, um zu Thionylaminen mit Aethylenbindung zu gelangen.

Ich habe mich dem Studium zweier solcher Basen und des Phenylpropylamins unterzogen, und sei es mir hier zunächst vergönnt, Herrn Professor Dr. A. Michaelis für sein reges Interesse und seine stets bereite Hülfe, mit welcher derselbe meine Arbeit leitete, meinen Dank abzustatten.

Die der Untersuchung unterworfenen ungesättigten Amine waren:

1. Allylamin

$$CH_2=CH-CH_2-NH_2;$$

2. Butallylmethylcarbinamin

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-NH_2;$$

Ausserdem wurde noch das Phenylpropylamin aus unten angegebenen Gründen in die Thionylverbindung übergeführt.

Allylamin gewann ich nach der von A. v. Hofmann angegebenen Methode aus Senföl und Schwefelsäure (Ber. 1), Butallylmethylcarbinamin nach der Methode von G. Merling aus Allylaceton (Annalen 264). Phenylpropylamin erhielt ich aus dem Zimmtaldehyd durch Ueberführen desselben in das Hydrazon und Reduction in Anilin und die primäre Base

[1] Berichte 24, 745.

$$CH_5-CH=CH-COH+NH_2-NHC_6H_5=$$
$$C_6H_5-CH=CH-CH$$
$$\|\qquad +H_2O.$$
$$N-NHC_6H_5$$
$$C_6H_5-CH=CH-CH=N-NHC_6H_5+6H=$$
$$C_6H_5CH_2-CH_2-CH_2.NH_2+C_6H_5NH_2.$$

Ich habe gefunden, dass sich von Allylamin die Thionylverbindung nicht gewinnen liess, obgleich wohl anzunehmen ist, dass eine vorübergehende Bildung stattfindet. Neben Ausscheidung fester, schwefelhaltiger Körper trat stets Zersetzung der Verbindung ein, wie unten eingehender beschrieben wird.

Vom Butallylmethylcarbinamin wurde die Thionylverbindung leicht und völlig rein erhalten, entsprechend der Gleichung:

$$3\,CH_2=CH-CH_2.CH_2-CH(CH_3)NH_2+$$
$$SOCl_2=2\,CH_2:CH.CH_2.CH_2-CH(CH_3)NH_2HCl+$$
$$CH_2=CH-CH_2.CH_2.CH(CH_3)NSO$$

(Thionylbutallylmethylcarbinamin).

Es liegt daher die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die Stellung der Doppelbindung der beiden Kohlenstoffatome zum Stickstoff die Bildung von Thionylamin beeinträchtigt. Im Allylamin sind zwischen der Doppelbindung und dem Stickstoffatom zwei Kohlenstoffatome, im Butallylmethylcarbinamin dagegen „vier“, das Thionylamin in Folge dessen beständig. Das Phenylpropylamin konnte nur durch Extraction mit niedrig siedendem Petroläther gewonnen werden. Bei Versuchen, durch Destillation zu der reinen Verbindung zu gelangen, zersetzte es sich stets, jedoch ohne Bildung von Aldehyd.

Phenylpropylamin, mit schwefliger Säure behandelt, ergab die Phenylpropylthioaminsäure

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2N<\begin{matrix}HSO_2\\H,\end{matrix}$$

aus welcher sich das Phenylpropylamin-Salz leicht darstellen liess

$$C_6H_5CH_2-CH_2-CH_2N<\begin{matrix}SO_2NH_3CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5.\\H\end{matrix}$$

Durch Anlagerung von Benzaldehyd gelangt man zu der Bezaldehyd-Phenylpropylthioaminsäure

$$C_6H_5-CH_2-CH_2.CH_2N<\begin{matrix}HSO_2\\C-C_6H_5\\\diagup\diagdown\\OH\,H.\end{matrix}$$

Die Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenylpropylamin führte zu einem Sulfoharnstoff folgender Constitution:

$$CS<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5.\end{matrix}$$

Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von Thionylchlorid auf Allylamin.
2. Einwirkung von Thionylchlorid auf Butallylmethylcarbinanim.
3. Darstellung von Phenylpropylamin aus Zimmtaldehyd.
4. Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylpropylamin.
5. Einige Derivate des Phenylpropylamin.

1.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Allylamin.

Entsprechend der Gleichung:

$$3\,CH_2=CH-CH_2NH_2+SOCl_2=2\,CH_2:CH.CH_2NH_2HCl+CH_2:CH.CH_2NSO$$

wurden Allylamin und Thionylchlorid in völlig wasserfreiem Aether gelöst und unter Eiskühlung am Rückflusskühler die Thionylchloridlösung langsam unter Umschwenken zur Allylaminlösung gefügt. Unter heftiger Reaction entsteht sofort eine anfänglich weisse, bald gelb bis gelbbraun werdende Ausscheidung. Das gelbliche, klare Filtrat trübt sich rasch und hinterlässt beim Abdestilliren des Aethers eine gelbbraune Masse, welche sich innerhalb 100° unter heftiger Reactionserscheinung, ohne ein Destillationsproduct zu geben, zersetzt. Der Filter-Rückstand, durch Auskochen mit Wasser von der salzsauren Base befreit, giebt eine chlorfreie, rothbraune, amorphe Masse, welche,

in verdünnter Schwefelsäure und Eisessig wenig löslich, in Alkali und Alkohol völlig unlöslich, die Reaction auf Schwefel zeigt.

In der Erwartung, auf anderem Wege zu dem gewünschten Thionylamin zu gelangen, sättigte ich Allylamin in wasserfreiem Benzol unter Kühlung mit Salzsäuregas. Es scheidet sich salzsaures Allylamin aus, welches, nachdem noch mehr Benzol hinzugefügt, mit gleichem Molekül Thionylchlorid am Rückflusskühler gekocht, eine Abspaltung von Salzsäure zeigt, so dass man eine stattfindende Reaction nach folgender Gleichung annehmen darf:

$$SOCl_2 + CH_2 = CH . CH_2 - NH_2 HCl = 3 HCl + CH_2 = CH - CH NSO.$$

Die röthlich braune Lösung, von einem schwarzen, kohligen Rückstand befreit, hinterlässt nach dem Abdestilliren des Benzol eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich bei 100° unter heftiger Reactionserscheinung zersetzt und fest wird. Gleiche Erscheinungen treten ein, wenn man Allylamin auf Thionylchlorid in (bei 50° siedende) Petroläther lösung einwirken lässt. Ebenso zeigten Thionylanilin und Allylamin in wasserfreier Aetherlösung Reactionen, wie Thionylchlorid und Allylamin, ohne dass die gewünschte Verbindung Allylthionylamin isolirt werden konnte.

2.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Butallylmethylcarbinamin.

Drei Moleküle der Base und ein Molekül Thionylchlorid liess ich in Aetherlösung unter denselben Bedingungen auf einander einwirken, wie Thionylchlorid auf Allylamin. Die anfänglich klar bleibende Flüssigkeit schied plötzlich einen weissen Niederschlag aus, welcher, von der gelb gewordenen klaren Aetherlösung getrennt,

durch Natronlauge glatt in die freie Base und Chlornatrium übergeführt wurde. Die klar bleibende Aetherlösung ergab nach dem Abdestilliren des Aethers ein nahezu constant siedendes Destillat, welches sich nach der Analyse als Butallylmethylcarbinthionylamin erwies.

Es ergaben 0,3154 g Substanz 0,5044 g $BaSO_4$.

0,1463 g Substanz 13,5 ccm N bei 17° und 758 mm.

	Berechnet für:	Gefunden:
$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)NSO$		
% N . . .	9,655	9,99
% S . . .	22,06	21,989.

Die Einwirkung war demnach vor sich gegangen gemäss der Gleichung:

$$3\,CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)NH_2 + SOCl_2 = 2\,CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)NH_2\,HCl + CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)NSO.$$

Das Thionylbutallylmethylcarbinamin ist eine klare, farblose, schwach rauchende Flüssigkeit von süsslich aromatischem Geruch, in Wasser langsam löslich, siedet bei 156° bis 158° und hat das specifische Gewicht 0,9986.

Mit Natronlauge wurde freies Butallylmethylcarbinamin abgeschieden und durch Schwefelsäure in derselben Flüssigkeit schweflige Säure entwickelt.

3.

Darstellung von Phenylpropylamin aus Zimmtaldehyd.

Es würde von Interesse gewesen sein, die Einwirkung des Thionylchlorides auf ein Phenylallylamin zu studiren, da im allgemeinen die Thionylamine der aromatischen Reihe beständiger sind als die der aliphatischen. Ein solches Phenylallylamin bezw. Styrylamin war jedoch zu Beginn meiner Versuche nicht bekannt und auch nach den bezüglichen Methoden, wie sie zur Darstellung anderer ungesättigter Amine angewandt werden, nicht zu erhalten.

So entsteht z. B. nach den Versuchen von Tafel[1] durch Reduction von Zimmtaldehydphenylhydrazon durch Natriumamalgam nicht Phenylallylamin, sondern Phenylpropylamin. Erst nach Abschluss meiner Versuche wurde von Th. Posner[2] nach der schönen Methode von Gabriel ein Styrylamin erhalten.

Im Besitz grösserer Mengen von Phenylpropylamin, die ich bei Wiederholung der Tafel'schen Versuche erhalten hatte, habe ich die Einwirkung von Thionylchlorid auch auf dieses Amin studirt, da dieselbe in Hinsicht auf das merkwürdige Verhalten des Phenylmethylamins, bezw. Benzylamins von Interesse war[3]. Wie schon angeführt, entsteht auf diese Weise ein Thionylamin und nicht wie beim Benzylamin ein Aldehyd.

Zur Darstellung des Phenylpropylamins wurde die Tafel'sche Methode mit einigen Abänderungen angewandt. Das dazu nöthige Cianamylidenphenylhydrazon gewann ich durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Es scheidet sich sofort unter Erwärmung ein schwefelgelbes, fein krystallinisches Hydrazon aus.

Die Analyse desselben ergab: 0,2366 g Substanz lieferten 25 ccm N bei 13° und 759 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5CH=CH.CH \parallel N-NHC_6H_5$	
% N . . 12,65	12,57.

Das Hydrazon ist in Aether und Wasser völlig unlöslich, in Essigsäure und heissem Alkohol löslich, zeigt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 169° bis 170°.

---

[1] Berichte **19,** 1926 und 1930.

[2] Berichte **26,** 1856.

[3] Michaelis und Storbeck. Ann. d. Chem. 274, 197.

Das rohe Hydrazon, mit Alkohol aufgeschlemmt, wurde nach der Tafel'schen Methode in Anilin und freie Base übergeführt. Die beste Ausbeute ergaben 60 g Hydrazon, mit 500 ccm Alkohol aufgeschlemmt und 150 ccm Eisessig, bei 45° bis 50° C. 48 g Natrium in Form von 2% Amalgam langsam eingetragen unter beständigem Rühren.

Es lieferten 100,0 g Zimmtaldehyd 47 g der klaren, reinen Base.

Phenylpropylamin ist, wie oben erwähnt, eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit und besitzt einen unangenehmen, schwach aromatischen Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Mengenverhältniss leicht löslich. Specifisches Gewicht 0,951 bei 15° C., Siedepunkt 216° bis 218°. Es zieht an der Luft rasch Kohlensäure an, indem sich festes krystallinisches Salz bildet. Durch Salzsäuregas fällt in Aetherlösung das seidenglänzende, luftbeständige salzsaure Salz aus.

Zur näheren Charakterisirung dieser noch wenig bekannten Base stellte ich einige Derivate derselben dar. Goldchlorid giebt in salzsaurer Lösung der Base einen schön blätterig krystallinischen Niederschlag, welcher jedoch rasch eine Reduction des Goldes herbeiführt. Platinchlorid giebt in salzsaurer Lösung der Base ein beständiges Doppelsalz von blassgelber Farbe, kleinblätterig krystallinisch, in Wasser schwer löslich. Umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, liegt der Schmelzpunkt desselben bei 233°, indem Zersetzung und Schwärzung eintritt.

Es ergaben 0,1958 g Substanz
I. 0,0560 g Pt,
0,2022 g II. 0,0586 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_6H_5CH_2-CH_2.CH_2.NH_2HCl)_2PtCl_4$	I.	II.
% Pt 28,61	28,6 .	28,98.

4.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylpropylamin.

Auch bei der Darstellung der Thionylverbindung dieser Base ging ich von dem salzsauren Salz aus: 10 g Phenylpropylamin wurden in dem 5fachen Volumen Benzol gelöst und bis zur Sättigung unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es scheidet sich alsbald das Hydrochlorat in seidenglänzenden Nädelchen aus, welche unter Zusatz von mehr Benzol mit 7,5 g (berechnet 7,02 g) Thionylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt wurden. Unter lebhaftem Entweichen von Salzsäure erhält man nach etwa 12 Stunden eine klare, rothbraune Flüssigkeit. Dieselbe wurde vom geringen Bodensatz abgegossen und das Benzol von derselben im Vacuum (23 mm Druck 30°) abdestillirt. Der Rückstand wurde mit (bei 50° siedendem) Petroläther ausgeschüttelt und die gelbrothe, wieder vom Bodensatz abgegossene Lösung im Wasserbade unter continuirlichem Einleiten vom Wasserstoff vom noch vorhandenen Petroläther befreit. Es hinterbleibt eine braungelbe, klare Flüssigkeit, welche, einer Schwefelbestimmung zufolge, das durch Verunreinigung braunroth gefärbte, rohe Thionylphenylpropylamin darstellt.

Es ergaben 0,942 Substanz 1,190 $BaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2NSO$	
	(Phenylpropylthionylamin)	
% S	17,70	17,36.

Die Bildung derselben hat also folgender Gleichung entsprechend stattgefunden:

$$C_6H_5CH_2 . CH_2 . CH_2NH_2HCl + SOCl_2 = 3HCl + C_6H_5CH_2 - CH_2 . CH_2 . NSO.$$

Phenylpropylthionylamin besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, ist schwerer als Wasser und wird durch Natronlauge, unter Bildung von Phenylpropylamin und schwefligsaurem Salz, zersetzt, so dass durch Schwefel-

säure die Entwickelung von schwefliger Säure hervorgerufen wird. Versuche, den Körper durch Destillation in völlig reinem Zustand zu gewinnen, führten zu analogen explosionsartigen Zersetzungen, wie beim Allylamin.

5.

Phenylpropylamin und schweflige Säure.

Die wasserfreie Aetherlösung des Phenylpropylamin giebt bei Einwirkung von trockener schwefliger Säure eine amorphe, weisse Ausfällung. Ueber Alkohol und Schwefelsäure getrocknet, ergaben

0,2666 g Substanz I. 0,3101 $BaSO_4$,
0,301 g Substanz II. 0,35,35 $BaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 . CH_2 NH_2 SO_2$		I.	II.
% S	16,08	15,98 .	16,14.

Die Phenylpropylthioaminsäure ist luftbeständig, in Wasser, Alkohol, Schwefelsäure leicht löslich, die wässerige Lösung giebt mit Chlorbarium einen weissen Niederschlag, welcher auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Phenylpropylaminthioaminsaures Phenylpropylamin.

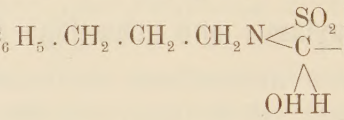
$$C_6H_5 CH_2 . CH_2 . CH_2 N(H) - SO_2 NH_3 CH_2 . CH_2 . CH_2 C_6H_5.$$

Löst man Phenylpropylthioaminsäure in Alkohol und setzt molekulare Mengen von Phenylpropylamin hinzu, so scheiden sich aus der klaren Lösung nach einiger Zeit schöne glänzende Krystallblättchen aus; mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ergaben 0,1682 g Substanz 0,118 $BaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_{18} H_{14} N_2 SO_2$	
% S . . .	9,48	9,63.

Bei 290° beginnt diese Verbindung sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Die wässerige Lösung des Salzes zeigt ebenfalls auf Zusatz von Chlorbarium einen weissen Niederschlag, welcher durch Salzsäure verschwindet.

Benzaldehyd-Phenylpropylthioaminsäure.



Versetzt man in wässeriger Lösung Phenylpropylthioaminsäure mit der berechneten Menge von Benzaldehyd, so scheidet sich diese Verbindung in schönen quadratischen Blättchen allmählich aus. Mit Alkohol und Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, gab sie bei der Analyse folgende Zahlen:

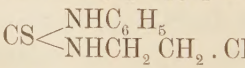
0,1872 g Substanz I. 0,1395 $BaSO_4$,
0,2055 g Substanz II. 0,1572 $BaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{16}.H_{19}NSO_3$	I.	II.
% S . . .	10,43	10,23 .	10,52.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 105° bis 106° C.

Phenylpropylphenylsulfoharnstoff.

Giebt man gleiche Volumina Phenylpropylamin und Phenylsenföl zusammen, so entsteht unter starker Erwärmung ein dickflüssiges, klares, farbloses Oel. Uebergiesst man dasselbe mit Alkohol und erwärmt es, so löst es sich leicht darin auf und scheidet beim Erkalten schöne Krystalle aus von Phenylpropylphenylsulfoharnstoff



Mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ergaben:

0,6777 g Substanz I. 0,555 $BaSO_4$,
0,5247 g Substanz II. 0,456 $BaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{16}H_{16}N_2S$	I.	II.
% S . . .	11,85	11,25 .	11,87.

Phenylpropylphenylsulfoharnstoff ist luftbeständig, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 95° bis 96°.